

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209642

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl. C09B 61/00
C09B 67/46

(21)Application number : 10-014157

(71)Applicant : TAITO KK

(22)Date of filing : 27.01.1998

(72)Inventor : NAKAJIMA KOICHI
MORETOME NOBUHARU

(54) ANNATTO COLOR PREPARATION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an annatto color preparation which can give an acidic aqueous solution or a high-salt-concentration solution not undergoing the separation or precipitation of the color component and stably maintaining its clarity for a long term when used in coloration and a process for producing the same,

SOLUTION: This preparation comprises 1 pt.wt. annatto pigment, 0.1-10,000 pts.wt. hydrophilic solvent, and 0.1-100 pts.wt. unsaturated carboxylic acid ester and has a pH of 7.5-12. It is desirable that the unsaturated carboxylic acid ester used is a partial ester of a polyol, particularly, an ester made from an unsaturated carboxylic acid selected from the group consisting of oleic acid, linolic acid, linolenic acid, and octenylsuccinic acid and a polyol selected from the group consisting of polyglycerol having a degree of polymerization of 2-10, sucrose, sugar alcohol, dextrin, and starch and having an HLB of 6 or above.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209642

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 B 61/00

C 0 9 B 61/00

A

67/46

67/46

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-14157

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月27日

(71) 出願人 000204354

台糖株式会社

東京都中央区日本橋大伝馬町 7 番 5 号

(72) 発明者 中島 光一

兵庫県神戸市長田区東尻池新町 1 番 26 号

台糖株式会社研究所内

(72) 発明者 漏留 信晴

兵庫県神戸市長田区東尻池新町 1 番 26 号

台糖株式会社研究所内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外 7 名)

(54) 【発明の名称】 アナトー色素製剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸性水溶液又は高塩濃度溶液の着色に対して色素成分が分離又は沈殿せず、長期間にわたって澄明性を安定的に維持することのできるアナトー色素製剤及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 アナトー色素 1 重量部に対し、0.1～10000 重量部の親水性溶媒及び 0.1～100 重量部の不飽和カルボン酸エステルを含み、pH が 7.5～12 であることを特徴とする、アナトー色素製剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナトー色素1重量部に対し、0.1～10000重量部の親水性溶媒及び0.1～100重量部の不飽和カルボン酸エステルを含み、pHが7.5～12であることを特徴とする、アナトー色素製剤。

【請求項2】 上記不飽和カルボン酸エステルが、ポリオールの部分エステルである、請求項1記載のアナトー色素製剤。

【請求項3】 上記不飽和カルボン酸エステルが、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びオクテニルコハク酸からなる群から選択される不飽和カルボン酸と、モノグリセリン、重合度が2～10のポリグリセリン、ショ糖、糖アルコール、デキストリン及びデンプンからなる群から選択されるポリオールとのエステルであって、該エステルのHLB値が6以上である、請求項1記載のアナトー色素製剤。

【請求項4】 アナトー色素を親水性溶媒に懸濁してアナトー色素懸濁液とし、該懸濁液にアルカリを添加してアナトー色素を溶解した後、又は親水性溶媒にアルカリを添加してアルカリ性親水溶媒とし、該アルカリ性親水溶媒にアナトー色素を溶解した後、不飽和カルボン酸エステルを添加し、次いでpHを7.5～12とすることを特徴とする、請求項1、2又は3の何れかに記載のアナトー色素製剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アナトー色素製剤及びその製造方法に関し、更に詳細には、耐酸性及び耐塩性に優れたアナトー色素製剤及びその製造方法に関する。本発明のアナトー色素製剤は、本来の油溶性色素としての特性だけでなく、水溶性の食品、医薬品、医薬部外品、化粧品及び飼料、その他の着色に使用することができ、特に、食品においては、従来用途に制約があった酸性から中性の食品、例えば、飲料、冷菓、製菓、乳製品、ベーカリー製品、水畜産加工食品、バター類、ドレッシング類、漬物、タレ類、ソース及び味噌等の調味料等の着色に有用である。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】アナトー色素は、パプリカ、β-カロチン、クチナシ等の他のカロチノイド系色素と比較してタンパク質への染着性が高いという特徴があり、主としてハム及びソーセージ等のケーシングの着色、味噌、ソース及び菓子類等の広い着色用途に利用されている。しかし、一般にアナトー色素は油脂またはアルカリ溶液に可溶であるが、中性から酸性の水溶液に対する溶解性は悪く、また高濃度食塩水等の塩類との共存により沈殿化又は不溶化したり、濁りを生じたりし、澄明性、安定性又は染着性等に問題がある。アナトー色素の水可溶化に関する先行開示技術としては、例えば、香料等の油性成分を水に溶解、分散する

方法として、ポリグリセリン脂肪酸エステルと多価アルコールに油性物質を溶解し、マイクロエマルジョン化した後、水に溶解もしくは乳化する方法（特開昭56-37040号公報）が知られているが、得られる乳化物に耐酸性や耐塩性を付与することはできない。

【0003】また、カロチノイド色素等に限定して、乳化剤を添加して色素の分散を図る手法が知られている。例えば、アルカリ性で溶解したアナトー色素に脂肪酸を添加した後、増粘剤添加とホモジナイズ処理により安定的に分散させる方法（特開昭58-91768号公報）やカロチノイド類色素の一価アルコール水溶液に脂肪酸を均質に添加する方法（特開昭58-45264号公報）が開示されている。しかし、これらの方法によって得られる色素製剤による着色酸性水溶液は、色素成分が水系に均一に分散した懸濁液にはなるが、鮮明且つ澄明な橙黄色の色素液を得ることはできない。また、当初、均一に分散していた色素成分が、長期保存中に分離や沈殿等好ましくない現象を起こす。これらの方法に於ては油性色素を水に乳化するためにホモジナイザーによる高速攪拌や高圧ノズルによる高速噴射を用いた機械的処理が必要であり、作業性、生産性の面で問題を残している。更には、油性香料、油性色素等にシュークロース・ジアセート・ヘキサソブチレート（SAIB）、ポリグリセリン脂肪酸エステル及び含水率50重量%以下の多価アルコール類を添加し酸性飲料に配合する方法（特開昭61-260860）があるが、この方法に於てもホモジナイザーによる煩雑な機械的微粒化操作が必要な上に、酸性水溶液や高濃度塩溶液に対しては安定的且つ澄明な着色溶液を得ることはできない。

【0004】従って、本発明の目的は、酸性水溶液又は高塩濃度溶液の着色に対しても色素成分が分離又は沈殿せず、長期間にわたって澄明性を安定的に維持することのできるアナトー色素製剤及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、不飽和カルボン酸エステルを含み、pHを特定の範囲にしたアナトー色素が上記目的を達成し得るという知見を得た。本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、アナトー色素1重量部に対し、0.1～10000重量部の親水性溶媒及び0.1～100重量部の不飽和カルボン酸エステルを含み、pHが7.5～12であることを特徴とする、アナトー色素製剤を提供するものである。また、本発明は、アナトー色素を親水性溶媒に懸濁してアナトー色素懸濁液とし、該懸濁液にアルカリを添加してアナトー色素を溶解した後、又は親水性溶媒にアルカリを添加してアルカリ性親水溶媒とし、該アルカリ性親水溶媒にアナトー色素を溶解した後、不飽和カルボン酸エステルを添加し、次いでpHを7.5～12とすることを特徴とする、上記アナトー色素製剤の製造方法

を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、先ず本発明のアナトー色素製剤について詳述する。本発明のアナトー色素製剤は、アナトー色素1重量部に対し、0.1～10000重量部の親水性溶媒及び0.1～100重量部の不飽和カルボン酸エステルを含んでおり、そのpHが7.5～12である。本発明のアナトー色素製剤に含まれるアナトー色素とは、ベニノキ種子の被覆物から油脂、有機溶剤又はアルカリ水等を使用して抽出した色素成分をいい、主としてビキシン及び／又はノルビキシンから成るが、好ましくはビキシンからなる色素が用いられる。上記抽出液をそのまま着色剤として用いてもよいが、抽出した色素成分を精製して乾燥した高純度の粉末品を用いることが好ましい。

【0007】上記親水性溶媒とは、水に容易に溶解する溶媒をいい、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、糖アルコール及びエタノール等が挙げられる。本発明においては、上記親水性溶媒を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。上記親水性溶媒は、上記アナトー色素1重量部に対し、0.1～10000重量部、好ましくは1～1000重量部、更に好ましくは20～200重量部用いる。

【0008】従来、乳化剤として一般的には、例えば、ミリスチン酸ポリグリセリンエステル、라우リン酸ポリグリセリンエステル、ステアリン酸ポリグリセリンエステル及びカプリル酸ポリグリセリンエステル等の飽和脂肪酸ポリグリセリンエステル、シュガーエステル、加工デンプン、加工デキストリン、レシチン及びアラビアガム等が広く用いられている。しかし、酸性水溶液又は高濃度塩溶液に対し、アナトー色素は一時的に均一に着色するが、長期間保存した場合、澄明性及び清澄性が損なわれ色素成分が分離又は沈殿する。本発明において用いられる不飽和カルボン酸エステルを用いると、上記のような問題点が解消される。上記不飽和カルボン酸エステルとは、不飽和カルボン酸のエステルをいい、好ましくはポリオールの部分エステルであり、更に好ましくはポリオールのモノエステルである。また、上記不飽和カルボン酸エステルとしては、HLB値が6以上（親水基比率が30%以上）のものが好ましく用いられる。上記不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、その不飽和カルボン酸がオレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びオクテニルコハク酸からなる群から選択される不飽和カルボン酸と、モノグリセリン、重合度が2～10のポリグリセリン、ショ糖、糖アルコール、デキストリン及びデンプンからなる群から選択されるポリオールとのエステルが挙げられる。上記不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、モノオレイン酸ポリグリセリンエステル、モノリノール酸ポリグリセリンエステル、モノオレイン酸モノシュガーエステル、オクテニルコハク酸デキ

ストリン及びコハク酸デンプン等が挙げられる。更には、オレイン酸のモノグリセリン又はポリグリセリン（重合度2～10）のエステルが好ましく用いられ、オレイン酸と単一重合度のポリグリセリン（重合度2～10）のモノエステルが更に好ましい。本発明においては、上記不飽和カルボン酸エステルを単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。上記不飽和カルボン酸エステルは、上記アナトー色素1重量部に対し、0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部、更に好ましくは2～10重量部用いる。上記不飽和カルボン酸エステルは添加前に水で1～30重量%に希釈し、加温調製しておいたものを用いるのが好ましい。本発明のアナトー色素製剤のpHは7.5～12であり、好ましくは8～11である。

【0009】本発明のアナトー色素製剤の製造方法に特に制限はないが、例えば、後述する本発明のアナトー色素製剤の製造方法により製造することができる。本発明のアナトー色素製剤には、必要に応じて各種の有用添加物を添加してもよい。該添加物としては、例えば、酸化防止剤、香料、着色料、増粘安定剤、ゲル化剤及び甘味料等が挙げられる。上記添加物を添加する場合、その添加量は好ましくはアナトー色素製剤の0.01～30重量%である。本発明のアナトー色素製剤は、油性及び水溶性の食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、飼料その他の着色に用いることができるが、従来用途に制約があった、酸性から中性の食品、例えば、飲料、冷菓、製菓、乳製品、ベーカリー製品、水畜産加工食品、バター類、ドレッシング類、漬け物、タレ類、ソース及び味噌等の調味料の着色に有用である。

【0010】次に、本発明のアナトー色素製剤の製造方法について説明する。本発明のアナトー色素製剤の製造方法は、アナトー色素を親水性溶媒に懸濁してアナトー色素懸濁液とし、該懸濁液にアルカリを添加してアナトー色素を溶解した後、又は親水性溶媒にアルカリを添加してアルカリ性親水溶媒とし、該アルカリ性親水溶媒にアナトー色素を溶解した後、不飽和カルボン酸エステルを添加し、次いで、pHを7.5～12とすることからなる。上記アナトー色素製剤には、上述したアナトー色素が使用される。使用に際しては、ビキシン含有量が30～100重量%、好ましくは60～100重量%のアナトー色素を用いることが好ましい。本発明のアナトー色素製剤の製造方法においては、先ず上記アナトー色素を親水性溶媒に懸濁してアナトー色素懸濁液とし、又は親水性溶媒にアルカリを添加してアルカリ性親水溶媒とし、該アルカリ性親水溶媒にアナトー色素を溶解する。該親水性溶媒としては、上記本発明のアナトー色素製剤において使用される親水性溶媒が用いられる。また、上記アナトー色素溶解液中のアナトー色素の含有量は、アナトー色素1重量部に対し、上記親水性溶媒0.1～10000重量部、好ましくは1～1000重量部、更に好

ましくは20～200重量部である。また、上記親水性溶媒は、一部水に置換されていてもよい。

【0011】次いで、上記アナトー色素は親水性溶媒と共に、又は親水性溶媒に懸濁した後、アルカリを添加して上記アナトー色素を溶解するが、上記アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム及びリン酸水素二カリウム等が用いられる。上記アルカリは、単独で用いてもよく、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、上記アルカリは水溶液で用いることが好ましく、その場合、pHが7.5～14.0のものを10用いることが好ましく、1～50重量%程度の濃度のアルカリ水溶液を用いることが好ましい。次いで、不飽和カルボン酸エステルを添加する。該不飽和カルボン酸エステルとしては、上記本発明のアナトー色素製剤において説明したものをを用いることができる。上記不飽和カルボン酸エステルの添加量は、上記アナトー色素1重量部に対し、好ましくは0.1～100重量部であり、更に好ましくは1～50重量部であり、最も好ましくは2～10重量部である。なお、上記不飽和カルボン酸エステルは、添加前に水で1～30重量%に希釈し加温調製しておいたものをを用いることが好ましい。次いで、pHを7.5～12、好ましくは8～11とし、澄明な色素製剤を得る。

【0012】

【実施例】本発明を、以下の実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

アナトー色素（ビキシン70重量%）1gを、プロピレングリコール（食品添加物）60gに添加し、アナトー色素懸濁液を得た。次いで、該懸濁液に10%水酸化カリウム水溶液を1g加え、緩やかに攪拌してアナトー色素を溶解し、アナトー色素溶液を得た。なお、このアナトー色素溶液のpHは9であった。一方、60℃の温度に加温した温水36gにモノオレイン酸ペンタグリセリンエステル3gを溶解し、モノオレイン酸ペンタグリセリンエステル溶液を得、該溶液を上記色素溶液に添加し、該溶液が均質になるように緩やかに攪拌しながら、10%水酸化カリウム水溶液を0.1g添加し、pHを9.5に調整し、橙黄色で澄明なアナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、下記「アナトー色素製剤の評価基準」に従って評価を行った。

〔アナトー色素製剤の評価基準〕アナトー色素製剤を、クエン酸緩衝液（pH＝3）及び食塩水（10w/w%）に、0.1重量の割合で添加してアナトー色素着色溶液を作製し、密栓した後、室温で暗所に静置し、1日後、1ヶ月後及び3ヶ月後の上記アナトー色素着色溶液を目視観察し、下記評価基準に従って評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3

（食塩水による評価）に示す。

◎：アナトー色素着色溶液は澄明であった。

○：アナトー色素着色溶液は懸濁状態であった。

×：アナトー色素着色溶液は分離又は沈殿していた。

【0013】実施例2

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、モノリノール酸ポリグリセリンエステルを用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、アナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3（食塩水による評価）に示す。

実施例3

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、オクテニルコハク酸デキストリンを用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、アナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3（食塩水による評価）に示す。

【0014】実施例4

アナトー色素（ノルビキシン70重量%）1gを、10%水酸化カリウム水溶液1gを加えたグリセリン（食品添加物）50重量%溶液60gに添加し、緩やかに攪拌してアナトー色素を溶解し、アナトー色素溶液を得た。なお、このアナトー色素溶液のpHは9であった。一方、60℃の温度に加温した温水36gにモノオレイン酸ペンタグリセリンエステル3gを溶解し、モノオレイン酸ペンタグリセリンエステル溶液を得、該溶液を上記色素溶液に添加し、該溶液が均質になるように緩やかに攪拌しながら、10%水酸化カリウム水溶液を0.1g添加し、pHを9.5に調整し、橙黄色で澄明なアナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3（食塩水による評価）に示す。

実施例5

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、モノリノール酸ポリグリセリンエステルを用いた以外は、実施例4と同様に操作を行い、アナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3（食塩水による評価）に示す。

実施例6

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、オクテニルコハク酸デキストリンを用いた以外は、実施例4と同様に操作を行い、アナトー色素製剤を得た。得られたアナトー色素製剤について、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2（クエン酸緩衝液による評価）及び表3（食塩水による評価）に示す。

【0015】比較例1～9

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、下

記表 1 に示す化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、アナト一色素製剤を得た。得られたアナト一色素製剤について、実施例 1 と同様に評価を行った。評価結果を表 2 (クエン酸緩衝液による評価) 及び表 3 (食塩水による評価) に示す。

比較例 10~18

モノオレイン酸ペンタグリセリンエステルに代えて、下

比較例に用いた化合物

比較例 1 及び 10	モノステアリン酸ペンタグリセリンエステル
2 及び 11	モノミリスチン酸ペンタグリセリンエステル
3 及び 12	モノカプリル酸ペンタグリセリンエステル
4 及び 13	α -サイクロデキストリン
5 及び 14	β -サイクロデキストリン
6 及び 15	ショ糖脂肪酸エステル
7 及び 16	リン酸化デキストリン
8 及び 17	酵素処理レシチン
9 及び 18	水

【0017】

【表 2】

	1 日経過後	1 ヶ月経過後	3 ヶ月経過後
実施例 1	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎
5	◎	◎	◎
6	◎	◎	◎
比較例 1	○	×	×
2	◎	○	×
3	○	×	×
4	×	×	×
5	×	×	×
6	○	×	×
7	○	○	×
8	○	×	×
9	×	×	×
10	○	×	×
11	◎	○	×
12	○	×	×
13	×	×	×
14	×	×	×
15	○	×	×
16	○	○	×
17	○	×	×
18	×	×	×

【0018】

【表 3】

	1 日経過後	1 ヶ月経過後	3 ヶ月経過後
実施例 1	◎	◎	○
2	◎	◎	○
3	◎	◎	○
4	◎	◎	○
5	◎	◎	○

記表 1 に示す化合物を用いた以外は、実施例 4 と同様に操作を行い、アナト一色素製剤を得た。得られたアナト一色素製剤について、実施例 4 と同様に評価を行った。評価結果を表 2 (クエン酸緩衝液による評価) 及び表 3 (食塩水による評価) に示す。

【0016】

【表 1】

6	◎	◎	○
比較例 1	○	×	×
2	◎	○	×
3	○	×	×
4	×	×	×
5	×	×	×
6	○	×	×
7	○	○	×
8	○	×	×
9	×	×	×
10	○	×	×
11	◎	○	×
12	○	×	×
13	×	×	×
14	×	×	×
15	○	×	×
16	○	○	×
17	○	×	×
18	×	×	×

【0019】本発明のアナトー色素製剤は、本来の油溶性特性を維持しながら耐酸性及び耐塩性に優れており、酸性水溶液又は高塩濃度水溶液の着色に対し、長期間にわたって澄明且つ安定的な橙黄色の性状を示し、例え

ば、飲料、乳製品及び水畜産加工食品等の着色に有用である。また、本発明のアナトー色素製剤の製造方法によれば、特殊な乳化装置及び繁雑な乳化操作を必要とせず、上記アナトー色素製剤を得ることができる。